




**Laminate devices that employ conductor polymers capable of triggering mechanical movements****Publication number:** ES2048086 (A1)**Publication date:** 1994-03-01**Inventor(s):** FERNANDEZ OTERO [ES]; ANGULO ALVAREZ [ES]; RODRIGUEZ PARRA [ES]; SANTAMARIA ELOLA [ES]**Applicant(s):** UNIV PAIS VASCO [ES]**Classification:****- international:** H01B1/12; H01B1/12; (IPC1-7): H01B1/12**- European:****Application number:** ES19920000095 19920117**Priority number(s):** ES19920000095 19920117**Also published as:** ES2048086 (B1)**Cited documents:** US5026394 (A) EP0294231 (A1) EP0144127 (A1)**Abstract of ES 2048086 (A1)**

Laminate devices that employ conductor polymers capable of triggering mechanical movements. Laminate devices are presented, which can trigger mechanical movements by the passage of current in an electrolytic medium. The device is a dual layer formed by a conductor polymer sheet, adhered to another flexible sheet. The assembly is folded over the conductor polymer and is extended when cathode or anode (reducer or oxidising) currents pass through it, respectively. The movement produced by the passage of current that originates a chemical oxidation/reduction of the non-conductor polymer is what constitutes the electrochemical mechanical device. The spontaneous oxidation or reduction of the polymer also triggers the corresponding two layer movement. This device is called chemical-mechanical. Both can be used as mechanical devices or chemical sensors of the oxidising or reducing resources.; Through the conductivity of the polymer, they can act by mechanically closing alarm or control electric circuits.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide





OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① N.º de publicación: ES 2 048 086

② Número de solicitud: 9200095

⑤ Int. Cl.º: H01B 1/12

⑫

## SOLICITUD DE PATENTE

A1

②② Fecha de presentación: 17.01.92

④③ Fecha de publicación de la solicitud: 01.03.94

④③ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
01.03.94

⑦① Solicitante/es: Universidad del País Vasco  
Rectorado- Campus de Leioa  
48940 Leioa, Vizcaya, ES

⑦② Inventor/es: Fernández Otero, Toribio;  
Angulo Alvarez, Eduardo;  
Rodríguez Parra, Fco. Javier y  
Santamaría Elola, Carolina

⑦④ Agente: No consta

⑤④ Título: Dispositivos laminares que emplean polímeros conductores capaces de provocar movimientos mecánicos.

### ⑤⑦ Resumen:

Dispositivos laminares que emplean polímeros conductores capaces de provocar movimientos mecánicos. Se presentan dispositivos laminares capaces de provocar movimientos mecánicos por paso de corriente en un medio electrolítico. El dispositivo es una bicapa formada por una lámina de polímero conductor, pegada a otra lámina flexible. El conjunto se pliega sobre el polímero conductor y se extiende al pasar por él corrientes catódicas o anódicas (reductoras u oxidantes), respectivamente. El movimiento producido por un paso de corriente que origina una oxidación/reducción química del polímero no conductor es lo que constituye el dispositivo electro-químico-mecánico. La oxidación, o reducción espontánea del polímero, también provoca el correspondiente movimiento de bicapa. A este dispositivo se le denomina químico-mecánico. Ambos pueden ser empleados como dispositivos mecánicos o como sensores químicos de los medios oxidantes o reductores. Por la conductividad del polímero pueden actuar cerrando, mecánicamente, circuitos eléctricos de alarma o control.

## DESCRIPCION

## Estado de la técnica

Los acontecimientos científicos se fundamentan, por un lado, en el empleo de las técnicas electroquímicas de medida para controlar la morfología, adherencia y brillo de las películas poliméricas electrogeneradas. (T.F. Otero y E. de Larreta-Azelain, Synth. Metals, 26, 79, 1988; J. de Chimie Physique, 86, 131, 1989; Patente española n° 87/03162; Solicitud de patente europea n° 88500047-1), y por otro en el desarrollo de películas gruesas ( $d > 10\mu\text{m}$ ) para aplicaciones en microelectrónica y guías ópticas, tanto sobre soportes metálicos, como despegadas del soporte (Programa NAPOLCO BRITTE-EURAM 0148-C). Asimismo, el estudio del comportamiento electroquímico de las películas poliméricas, soportadas en el electrodo metálico e inmersas en una disolución salina, ha llevado a los autores de la presente invención a proponer una teoría de transición de fase en el estado amorfo durante la oxidación/reducción del polímero (T.F. Otero, C. Santamaría, E. Angulo, y J. Rodríguez, Synth. Metals, 41-43, 2947, 1991). Esta teoría lleva aparejada la existencia de dilataciones en la estructura polimérica durante la oxidación y contracciones durante la reducción. Tales variaciones de volumen son susceptibles de ser empleadas para diseñar dispositivos por formación de multicapas.

## Descripción de la invención

Las películas de polímeros conductores, electrogenerados y transferidos sobre una superficie flexible forman una bicapa. La oxidación/reducción del polímero en una disolución salina provoca cambios de volumen en la capa de polímero conductor. La reducción contrae la bicapa por aumento del volumen del polímero conductor.

La reversibilidad del proceso mecánico y la energía implicada (permite despegar la película flexible de un vidrio cuando es autoadhesiva y volver a pegarla) abre nuevas posibilidades en microcirugía, dispositivos mecánicos sin piezas, etc. Al ser un dispositivo mecánico que actúa por paso de corriente (eléctrica) la cual provoca una oxidación/reducción química, constituye un dispositivo electro-químico-mecánico.

Algunos de los polímeros conductores se oxidan espontáneamente en presencia de una sal, otros se reducen espontáneamente en una disolución. Los correspondientes cambios de volumen provocan movimientos correlativos de la bicapa. Orignan así, un dispositivo quíomio-mecánico, el cual puede actuar como sensor de la presencia de iones cerrando un circuito eléctrico.

También puede actuar como sensor el dispositivo electro-químico-mecánico, al necesitar la presencia de una sal para que tenga lugar el proceso de oxidación.

## Descripción detallada

Mediante distintos tipos de ondas eléctricas, ya descritas en la bibliografía, patente española n° 87/03162, son generadas películas de los polímeros conductores (materiales poliméricos conductores electrónicos intrínsecos, capaces de modificar su conductividad y volumen por oxidación/reducción con admisión o expulsión de iones, como los polipirroles, poltiofenos, poliani-

linas, polifuranos, polindoles, etc.) de distintos espesores y conductividades, y con baja adherencia al soporte metálico.

Las películas son adheridas a películas de diferentes materiales, generándose así la bicapa, y despegadas del electrodo soporte.

Con un contacto de platino en el extremo superior, las bicapas son introducidas en disoluciones de diferentes sales en distintos disolventes.

Al enviar un pulso de reducción la bicapa se contrae hacia el lado del polímero conductor llegando, al cabo de algún tiempo (segundos), el extremo inferior a sobresalir de la disolución.

Durante el proceso de oxidación, provocado por un paso de corriente anódica, la bicapa se extiende hasta recuperar la posición inicial de ambas capas rectas y extendidas. Este proceso es reversible y puede repetirse durante días si el electrodo se mantiene en una atmósfera exenta de oxígeno.

En el proceso descrito están implicados tres aspectos diferentes:

uno *eléctrico*: es necesario el paso de una corriente.

uno *químico*: el paso de corriente origina oxidaciones y reducciones químicas del polímero conductor provocando variaciones de volumen por incorporación o expulsión de iones.

uno *mecánico*: como consecuencia de la variación de volumen se produce movimiento mecánico, controlable según las posiciones relativas de las películas de polímero conductor y la película flexible.

Tal proceso será denominado en lo que sigue proceso electro-químico-mecánico.

El dispositivo funciona con la disposición de bicapa, siempre que se encuentre inmerso en un medio artificial o natural que contenga los iones para que la oxidación/reducción tenga lugar.

Puede, por lo tanto, ser empleado como sensor iónico. El dispositivo en estado reducido y bajo un potencial de oxidación, solo se expandirá cuando el medio contenga los iones necesarios para la oxidación. En la expansión puede cerrar un circuito que dispare una alarma.

El dispositivo puede ser empleado para detectar umbrales de humedad en disolventes.

El hecho de que polímeros como el polipirrol tengan potenciales de oxidación muy bajos hace que, en presencia de algunas sales, se oxide espontáneamente, con la consiguiente extensión de la bicapa.

A pesar de ello, en disoluciones acuosas se reduce espontáneamente, por lo que la bicapa se contrae.

Estos movimientos mecánicos los denominaremos quíomio-mecánicos por estar influenciados por el medio químico. Y pueden ser empleados como sensores.

En resumen, los polímeros conductores son susceptibles de ser empleados como dispositivos electro-químico-mecánicos o quíomio-mecánicos.

El comportamiento de estos dispositivos se

ilustra en las Figuras 1 a 4. En la Fig. 1, E, de-  
 nota el extremo fijo y está formado por una pinza  
 metálica que permite el contacto eléctrico con el  
 polímero conductor; D representa la disolución  
 salina; PC, el polímero conductor; PF, la película  
 flexible. De (a), posición recta, a (b), posición  
 curvada, se pasa por reducción: R. Se retorna a  
 la posición (a) por oxidación.

En la Fig. 2, se muestra un esquema de las  
 fuerzas internas que durante la reducción provo-  
 can la contracción del polímero conductor obli-  
 gando al movimiento que se describe. El signifi-  
 cado de las letras es igual que en la Fig. 1.

En la Fig. 3, la oxidación de la película  
 polimérica conductora provoca su expansión ha-  
 ciendo que la bicapa vuelva a la posición recta.  
 El significado de las letras es análogo a los de la  
 Fig. 1.

En la Fig. 4, se muestran las respuestas en co-  
 rriente que provoca la oxidación (corrientes posi-  
 tivas) o la reducción (corrientes negativas) de una  
 película de polipirrol al ser sometida a dos saltos  
 de potencial en disolución acuosa de  $\text{LiClO}_4$ .  
 Ejemplo detallado

Las transiciones de fase en estado amorfo re-  
 lacionadas con las modificaciones volumétricas se  
 ponen de manifiesto en la figura 4 en la que se  
 contempla un cronosuperograma obtenido con una  
 película de polipirrol de 25  $\mu\text{m}$  de espesor y 4  $\text{cm}^2$   
 de superficie. La respuesta fue obtenida en diso-  
 lución acuosa de  $\text{LiClO}_4$  0.1 M al ser sometida a  
 650 mV (frente al electrodo de calomelanos satu-  
 rado) durante 200 s. (antes se había mantenido  
 200 s. a -700 mV para asegurar la reducción). A  
 continuación se sometió a -700 mV (vs. E.C.S.)  
 durante otros 200 s.

Las corrientes positivas del primer tramo co-  
 rresponden a la respuesta anódica (650 mV) que

provoca la oxidación. La penetración de los con-  
 traiones es lenta, inicialmente, debido a la necesi-  
 dad de abrir la trama polimérica. La corriente  
 crece a medida que más polímero es abierto y  
 contraiones solvatados penetran en la trama po-  
 limérica. Pasa por un máximo y cae, debido al  
 agotamiento de la capacidad para admitir iones  
 de la red polimérica.

El proceso catódico (corrientes negativas pro-  
 vocadas por la polarización a -750 mV) de ex-  
 pulsión de los contraiones y contracción de la red  
 es más rápido.

Las cargas implicadas en la oxidación y re-  
 ducción del polímero fueron 278.2 y 224.5 mC,  
 respectivamente.

Una película de 2 cm x 1 cm fue transferida  
 por adhesión sobre otra película de material po-  
 limérico no conductor. Esta bicapa fue introdu-  
 cida en la disolución acuosa de  $\text{LiClO}_4$  0.1 M. Allí  
 se redujo a -200 mV y se oxidó a 695 mV (siempre  
 frente al electrodo de calomelanos saturado).

El tiempo necesario para completar el movi-  
 miento mecánico depende del espesor y la con-  
 ductividad de la película polimérica. A igualdad  
 de espesor es tanto más corto cuanto mayor es la  
 conductividad del polímero.

La reducción de la película polimérica con-  
 ductora provoca la contracción de la estructura mo-  
 lecular, con el consiguiente retraimiento de ese lado  
 de la capa doble y el desplazamiento del extremo  
 no sujeto hacia el lado del polímero conductor.

La oxidación del polímero provoca la incorpo-  
 ración de contraiones hidratados en la red, con  
 la consiguiente expansión de la estructura mo-  
 lecular del polímero conductor y el desplazamiento  
 del extremo libre en la dirección de la película no  
 conductora.

## REIVINDICACIONES

1. Dispositivos laminares que emplean polímeros conductores, p.e. polipirrol, capaces de provocar movimientos mecánicos, formados por una bicapa polímero conductor/material flexible íntimamente unidas, en los que el movimiento se produce mediante un paso de corriente, estando dichos movimientos ligados con procesos redox en la película polimérica.

2. Dispositivos laminares que emplean polímeros conductores capaces de provocar movimientos mecánicos, según reivindicación 1, caracterizados porque los polímeros conductores tengan espesores entre  $0.02 \mu\text{m}$  y varios milímetros y cuyas conductividades están comprendidas entre  $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  y  $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

3. Dispositivos laminares que emplean polímeros conductores capaces de provocar movimientos mecánicos, según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa conductora sea

un polímero, un copolímero, un composite con al menos un polímero conductor o una mezcla de polímeros conductores.

4. Dispositivos laminares que emplean polímeros conductores capaces de provocar movimientos mecánicos, según reivindicación 1, aplicados como disparadores de otros dispositivos.

5. Dispositivos laminares que emplean polímeros conductores, p.e. polipirrol, capaces de provocar movimientos mecánicos, formados por una bicapa polímero conductor/material flexible íntimamente unidas en los que el movimiento se produce por la oxidación o reducción química de la capa polímero conductor en distintos medios líquidos o gaseosos.

6. Dispositivos laminares que emplean polímeros conductores capaces de provocar movimientos mecánicos, según reivindicación 5, aplicados como sensores químicos y/o disparadores de otros dispositivos.

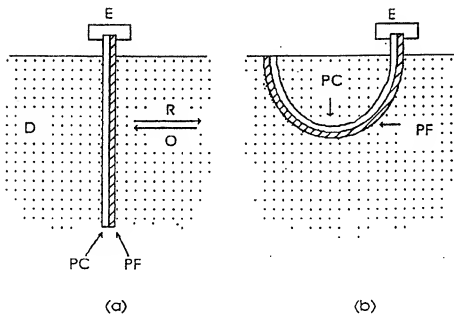
FIGURA 1:

FIGURA 2:

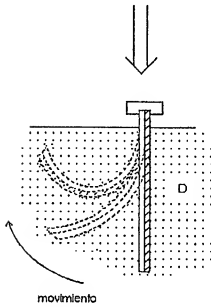
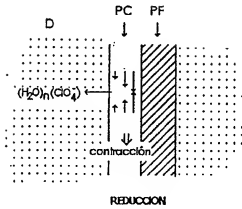
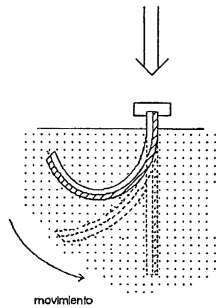
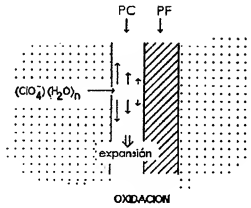


FIGURA 3:





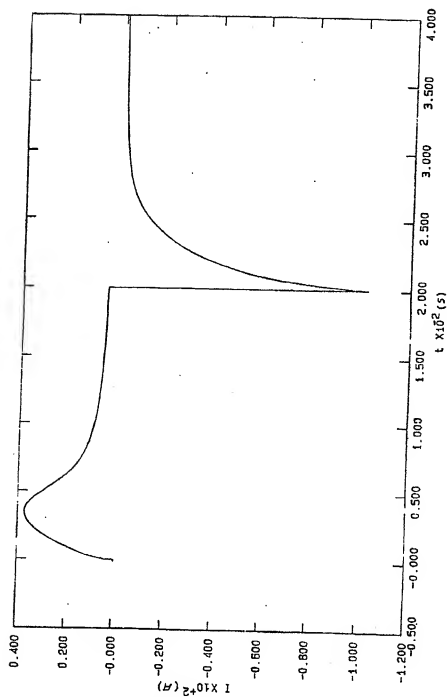


FIGURA 4



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 ES 2 048 086

21 N.º solicitud: 9200095

22 Fecha de presentación de la solicitud: 17.01.92

23 Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. Cl.<sup>8</sup>: H01B 1/12

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	US-A-5028394 (BEND RESEARCH INC.) * Columna 1, lín.35-40, lín.51-57; columna 2, lín.29-35; columna 3, lín.16-35; reivindicaciones 1,2 y 6 *	1-6
Y	EP-A-294231 (MONTCLAIR STATE COLLEGE) * Reivindicaciones 1, 7-12 y 32 *	1-6
Y	EP-A-144127 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE PUBLIC Co.) * Todo el documento *	1-3 Y 5
A	REVISTA DE PLASTICOS MODERNOS, Núm. 386, Agosto 1988, T.F. OTERO Y E. DE LARRETA-AZELAIN: " Polímeros conductores: Electrosíntesis y control de propiedades de interés tecnológico." Páginas 197-206.	

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe  
12.11.93

Examinador  
C. Cavada Ipiña

Página  
1/1